

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC564 U.S. PTO  
09/504923  
02/16/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 1999年 2月17日

出 願 番 号  
Application Number: 平成11年特許願第038041号

出 願 人  
Applicant(s): 日本真空技術株式会社

1999年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦

出証番号 出証特平11-3075380

【書類名】 特許願

【整理番号】 99-1019

【提出日】 平成11年 2月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/28  
H01L 21/318

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4 日本真空技術株式会社  
社 富士裾野工場内

【氏名】 原田 雅通

【特許出願人】

【識別番号】 000231464

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

【氏名又は名称】 日本真空技術株式会社

【代表者】 中村 久三

【代理人】

【識別番号】 100102875

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 8 号 虎ノ門興業ビル 3  
階

【弁理士】

【氏名又は名称】 石島 茂男

【電話番号】 03-3592-8691

【代理人】

【識別番号】 100106666

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 8 号 虎ノ門興業ビル 3  
階

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 英樹

【電話番号】 03-3592-8691

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040051

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714322

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バリア膜製造方法、及びバリア膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学構造中に高融点金属を有する原料ガスと、窒素原子を有する含窒素還元ガスとを真空雰囲気中に導入し

前記真空雰囲気中に置かれた基板上に前記高融点金属の窒化物薄膜を形成するバリア膜製造方法であって、

前記真空雰囲気中に、窒素原子を有さない補助還元ガスを導入することを特徴とするバリア膜製造方法。

【請求項2】 前記含窒素還元ガスを、前記原料ガスの流量に対して1倍以上の流量で導入し、前記補助還元ガスを、前記含窒素還元ガスの流量に対して1倍以上10倍以下の流量で導入することを特徴とする請求項1記載のバリア膜製造方法。

【請求項3】 前記含窒素還元ガスを、前記原料ガスの流量に対して1倍以上5倍以下の流量で導入し、前記補助還元ガスを、前記含窒素還元ガスの流量に対して2倍以上10倍以下の流量で導入することを特徴とする請求項1記載のバリア膜製造方法。

【請求項4】 前記高融点金属の窒化物薄膜を成長させる際に希釈ガスを導入し、前記真空雰囲気の圧力を1Pa以上100Pa以下の範囲にすることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載のバリア膜製造方法。

【請求項5】 基板上に形成された高融点金属の窒化物薄膜を有し、該窒化物薄膜上に形成された配線薄膜中の金属の拡散を防止するバリア膜であって、

前記窒化物薄膜は、化学量論組成比よりも前記高融点金属の含有率が大きくされたことを特徴とするバリア膜。

【請求項6】 基板上に形成された高融点金属の窒化物薄膜を有し、該窒化物薄膜上に形成された配線薄膜中の金属の拡散を防止するバリア膜であって、

前記窒化物薄膜は、シリコンを含まないことを特徴とするバリア膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は半導体デバイス用の銅配線の技術分野にかかり、特に、銅配線膜と絶縁膜の間に設けられるバリア膜の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

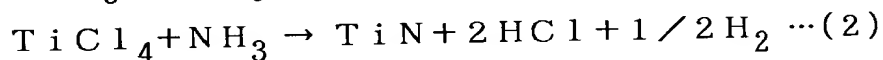
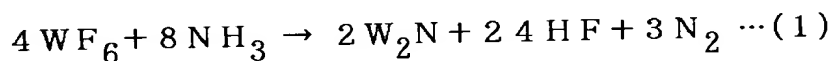
近年では、半導体デバイスには増々高速動作が要求されており、そのため、アルミニウム配線に換え、低抵抗の銅配線が研究されている。

## 【0003】

しかし、銅は半導体結晶中では不純物であり、しかもシリコン結晶中やシリコン酸化物中での拡散係数が大きいという問題がある。そのため、窒化タンゲステン薄膜等の高融点金属の窒化物薄膜をバリア膜に用い、シリコン基板やシリコン酸化物薄膜表面にバリア膜を形成した後、その表面に銅配線膜を形成している。

## 【0004】

バリア膜を形成するためには、スパッタリング法や熱CVD法が用いられており、スパッタリング法の場合は高融点金属をターゲットにし、熱CVD法の場合は、下記のような還元反応によって窒化物薄膜を形成している。(1)式はタンゲステンの場合、(2)式はチタンの場合である。



## 【0005】

多層配線の半導体デバイスを形成する場合、層間絶縁膜を挟んで銅配線を積層させる必要があるが、高速動作を要求される半導体デバイスでは、信号の伝達遅延を少なくするため、銅配線の抵抗値の他、層間絶縁膜の容量値やバリア膜の抵抗値を小さくする必要がある。具体的にはバリア膜には、 $200 \sim 300 \mu\Omega\text{cm}$ の低抵抗が求められている。

## 【0006】

スパッタリング法では、低抵抗の窒化物薄膜を形成できるが、ステップカバレージが悪く、高アスペクト比のヴィアホール内にバリア膜を均一に形成することができない。

## 【0007】

他方、熱CVD法の場合、ヴィアホール内に均一なバリア膜を形成することができるが、低誘電率の層間絶縁膜は500℃以上の高温に曝されると誘電率が高くなってしまうため、熱CVD法での成膜温度は400℃～500℃が上限となっており、その成膜温度では、例えばタングステン窒化物の薄膜の場合は、比抵抗が数千 $\mu\Omega\text{cm}$ にもなってしまい、低抵抗のバリア膜が得られない。

## 【0008】

CVD法でも、有機金属を使用したMOCVD方法や、プラズマCVD方法によれば、低温で低抵抗のバリア膜を形成できるが、有機金属は高価であり、他方、プラズマCVD方法はステップカバレッジが悪いという問題があり、採用には至っていない。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の不都合を解決するために創作されたものであり、その目的は、低比抵抗でステップカバレッジが良好なバリア膜を提供することにある。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の発明者等は、従来の熱CVD方法で形成した高融点金属の窒化物薄膜を分析したところ、高融点金属原子が不足した状態になっていることを見出した。例えばタングステンの場合、従来技術のタングステン窒化物では化学量論的な組成( $\text{W}_2\text{N}$ )になっておらず、 $\text{W}_x\text{N}$  ( $x$ は1.5乃至1.6程度)になっている。このような窒化物中の金属原子の不足が窒化物薄膜の結晶性を悪化させ、抵抗値を高くしている原因と考えられる。

## 【0011】

本発明は上記知見に基づいて創作されたものであり、高融点金属の窒化物の組成を化学量論的な値に近づけるために、請求項1記載の発明は、化学構造中に高融点金属を有する原料ガスと、窒素原子を有する含窒素還元ガスとを真空雰囲気中に導入し前記真空雰囲気中に置かれた基板上に前記高融点金属の窒化物薄膜を

形成するバリア膜製造方法であって、前記真空雰囲気中に、窒素原子を有さない補助還元ガスを導入することを特徴とする。

## 【0012】

請求項2記載の発明は、請求項1記載のバリア膜製造方法であって、前記含窒素還元ガスを、前記原料ガスの流量に対して1倍以上の流量で導入し、前記補助還元ガスを、前記含窒素還元ガスの流量に対して1倍以上10倍以下の流量で導入することを特徴とする。

## 【0013】

請求項3記載の発明は、請求項1記載のバリア膜製造方法であって、前記含窒素還元ガスを、前記原料ガスの流量に対して1倍以上5倍以下の流量で導入し、前記補助還元ガスを、前記含窒素還元ガスの流量に対して2倍以上10倍以下の流量で導入することを特徴とする。

## 【0014】

請求項4記載の発明は、請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載のバリア膜製造方法であって、前記高融点金属の窒化物薄膜を成長させる際に希釈ガスを導入し、前記真空雰囲気の圧力を1Pa以上100Pa以下の範囲にすることを特徴とする。

## 【0015】

請求項5記載の発明は、基板上に形成された高融点金属の窒化物薄膜を有し、該窒化物薄膜上に形成された配線薄膜中の金属の拡散を防止するバリア膜であって、前記窒化物薄膜は、化学量論組成比よりも前記高融点金属の含有率が大きくされたことを特徴とする。

## 【0016】

請求項6記載の発明は、基板上に形成された高融点金属の窒化物薄膜を有し、該窒化物薄膜上に形成された配線薄膜中の金属の拡散を防止するバリア膜であって、前記窒化物薄膜は、シリコンを含まないことを特徴とする。

## 【0017】

本発明は上記のように構成されており、真空雰囲気中に高融点金属原子を有する原料ガスと含窒素還元ガスを導入し、原料ガスを含窒素還元ガスで還元して高

融点金属の窒化物を析出させる際に、真空雰囲気中に窒素原子を含まない補助還元ガスを導入し、高融点金属も析出するようにしている。

## 【0018】

高融点金属の窒化物を低温で析出させた場合、窒化物薄膜中の高融点金属が不足するが、補助還元ガスで析出させた高融点金属原子が不足分を補充するので、得られる窒化物薄膜は化学量論的な組成になる。

## 【0019】

窒化物の析出量に対し、金属の析出量は少なくてもよいが、含窒化還元ガスの反応性に比べ、補助還元ガスの反応性は低いので、析出量に比べると多めに導入する必要がある。

## 【0020】

他方、補助還元ガスの導入量が多すぎると、窒化物薄膜が形成されず、高融点金属の薄膜が形成されてしまう。

従って、含窒素還元ガスと補助還元ガスの導入量は、適切な範囲がある。

## 【0021】

六フッ化タングステンガス(原料ガス)に対するアンモニアガス(含窒素還元ガス)の導入量を1.0倍、2.0倍、2.6倍に設定し、アンモニアガスに対するシランガス(補助還元ガス)の導入量を変化させた。

## 【0022】

その結果を図3のグラフに示す。横軸は、アンモニアガスの導入量を1.0とした場合のシランガスの導入量を示しており、縦軸は、形成されたタングステン窒化物薄膜の比抵抗を示している。

## 【0023】

このグラフから、含窒素還元ガスの導入量は、原料ガスの導入量に対して1倍以上、補助還元ガスの導入量は、含窒素還元ガスの導入量に対して2倍以上10倍以下の範囲が望ましいことが分かる。

## 【0024】

また、比抵抗を更に小さくしたい場合は、このグラフから、含窒素還元ガスを原料ガスの流量に対して1倍以上5倍以下の流量範囲で導入し、補助還元ガスを



、含窒素還元ガスの流量に対して2倍以上5倍以下の流量範囲で導入するとよいことが分かる。

【0025】

図4は、本発明により、450℃の成膜温度で形成したタングステン窒化物薄膜のオージェ分光分析結果である。横軸のスputtering時間は表面からの深さを示している。タングステンが多く含まれており(窒素原子1に対し、タングステン原子は約2.6)、補助還元ガス導入の効果が分かる。

【0026】

このように窒化物薄膜中の高融点金属の含有率を、化学量論的な組成比よりも、バリア性を維持できる範囲で大きくすれば、比抵抗を小さくすることができる。

【0027】

また、窒化物薄膜中にシリコンが含まれると、タングステン等の高融点金属とシリコンとが高温で反応し、タングステンシリサイド等のシリコン化合物が生成され、比抵抗が増大してしまう。本発明の窒化物薄膜は、シリコンを含有しないので、シリコン化合物が生成されず、比抵抗が小さい値で安定する。

【0028】

比較のため、図5に、従来技術のCVD方法によって450℃の成膜温度で形成したタングステン窒化物薄膜のオージェ分光分析結果を示す。窒素原子1に対し、タングステン原子は約1.7であり、タングステン原子が少なくなっている。比抵抗も1000  $\mu\Omega\text{cm}$ 以上と高抵抗である。

【0029】

高融点金属の窒化物薄膜を形成するときの圧力範囲については、1Pa以上10000Pa以下が適当であり、より好ましくは1Pa以上100Pa以上がよい。

【0030】

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体デバイス用の銅配線の技術分野にかかり、特に、銅配線膜と絶

縁膜の間に設けられるバリア膜の製造方法に関する。

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態を図面を用いて説明する。

図1(a)～(d)は、本発明の一実施形態を示す工程図である。

【0032】

同図(a)の符号20は、処理対象物の基板を示している。該基板20は、シリコン単結晶から成る半導体基板21を有しており、その表面には、下地膜22と、シリコン酸化物から成る絶縁膜23が形成されている。下地膜22と絶縁膜23には、底面32に半導体基板21表面が露出された孔31が形成されている。

【0033】

この基板20表面に、バリア膜を形成する。

図2を参照し、符号50は、本発明を実施できるCVD装置を示している。このCVD装置50は真空槽51を有しており、該真空槽51には、図示しない搬出入室が接続されている。真空槽51の底面側には基板ホルダ53が配置されており、天井側には電極55が配置されている。

【0034】

このCVD装置50で基板20上にバリア膜を形成する場合、先ず、搬出入室内に基板20を搬入し、搬出入室及び真空槽51内を真空雰囲気にした後、真空槽51と搬出入室の間のゲートバルブ52を開け、基板20をCVD装置50内に搬入する。

【0035】

基板ホルダ53には基板昇降機構54が設けられており、該基板昇降機構54を動作させ、真空槽51内に搬入された基板を基板ホルダ53上に載置する。図2はその状態の基板を示している。

【0036】

次いで、基板ホルダ53内のヒータに通電し、基板20を300℃以上450℃以下の温度に昇温させる。

【0037】

真空槽 51 にはガス導入系 57 が設けられており、そのガス導入系 57 からアルゴンガスとアンモニアガスを所定流量で真空槽 51 内に導入し、基板ホルダ 53 と電極 55 の間に高周波電圧を印加すると、アンモニアガスから電離状態の窒素と水素が生成される。このとき、電離したアルゴンガスは希釈ガスとなりそれらが混合したプラズマが形成される。

## 【0038】

基板 20 表面の絶縁膜 23 は電極 55 に近接して対向配置されており、生成されたプラズマにより、絶縁膜 23 表面、孔 31 内の半導体基板 21 表面がその混合プラズマに曝され、付着していた有機物が分解される(クリーニング)。

## 【0039】

ここでのクリーニング条件は、アンモニアガス流量 100 sccm、アルゴンガス流量 300 sccm、圧力 40 Pa、高周波電力 100 W とした。15 秒間程度のクリーニングを行った後、高周波電圧の印加を停止し、プラズマを消滅させる。

## 【0040】

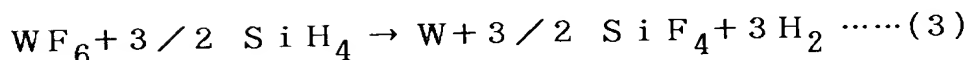
次いで、上記アンモニアガス流量及びアルゴンガス流量を変えると共に、アンモニアガスとアルゴンガスに加え、ガス導入系 57 から真空槽 51 内に六フッ化タングステンガス(WF<sub>6</sub>ガス)とシランガスを導入する。

## 【0041】

アンモニアガスの反応性はシランガスに比べて高いので、六フッ化タングステンガスが原料ガス、アンモニアガスが含窒素還元ガスとなり、原料ガスの還元反応が進行する。アンモニアガスは窒素を有しているので、上記(1)式のような還元反応により、絶縁膜 23 表面及び孔 31 内の半導体基板 21 表面にタングステン窒化物が析出する。

## 【0042】

真空槽 51 内に導入されたシランガスも還元性を有しているが、アンモニアガスに比べて反応性は低いので、補助的な還元ガス(補助還元ガス)となる。また、シランガスは窒素原子を有していないので、下記(3)式のような反応で原料ガスを還元し、金属タングステンを析出させる。



【0043】

金属タングステンが析出すると、成長中のタングステン窒化物薄膜内に取り込まれる。従って、タングステンの窒化物薄膜の成長中に、金属タングステンが供給されるので、低温で成長する場合のタングステンの不足分が補償され、化学量論組成に近似したバリア膜(窒化タングステン薄膜)が形成される。

【0044】

タングステンの窒化物薄膜の成長条件の一例としては、基板温度380℃、原料ガス流量5 s c c m、含窒素還元ガス流量を13 s c c m、補助還元ガス流量72 s c c m、圧力40 P aである。

【0045】

含窒素還元ガス及び補助還元ガスによる原料ガスの還元反応を所定時間行くと、図1(b)の符号24に示すように、絶縁膜23及び半導体基板21表面にタングステンの窒化物薄膜が形成される。

【0046】

次いで、含窒素還元ガスの導入を停止し、補助還元性ガスの流量を増加させると、補助還元性ガスによって原料ガスが還元され、金属タングステンが析出する。図1(c)の符号25は、窒化物薄膜24表面に成長した金属タングステン薄膜を示している。

【0047】

金属タングステン薄膜25の形成条件の一例としては、基板温度380℃、原料ガス導入量20 s c c m、補助還元ガス導入量5 s c c m、希釈ガス(アルゴンガス)導入量240 s c c m、圧力40 P aである。

【0048】

窒化物薄膜24は銅に対する高いバリア性を有しているが、高融点金属に比べると比抵抗が高い。他方、金属タングステン薄膜25等の高融点金属の薄膜は、銅に対するバリア性は低いものの、比抵抗は窒化物薄膜24よりも非常に小さい。

【0049】

従って、上記のように窒化物薄膜 24 をバリア膜とし、その上に高融点金属薄膜を積層させると、銅に対する高いバリア性を維持したまま、比抵抗を小さくすることができる。

#### 【0050】

上記の条件でタングステン薄膜 25 を 20～30 秒間成長させた後、基板 20 を CVD 装置 50 の外部に搬出し、メッキ法やスパッタリング法等により、高融点金属薄膜 25 表面に銅薄膜を成長させる。図 1(d) の符号 26 は、その銅薄膜を示している。

#### 【0051】

最後に、CMP 法によって表面研磨し、絶縁膜 23 上の銅薄膜 26 及び窒化物薄膜 24 と金属薄膜 25 とを研磨除去すると、孔 31 内に銅配線 27 が形成される。その銅配線 27 と半導体基板 21 の間、及び絶縁膜 23 の間には窒化物薄膜 24 が存しており、銅が拡散しないようになっている。

#### 【0052】

以上は高融点金属にタングステン、含窒素還元ガスにアンモニアガス、補助還元ガスにシランガスを用い、タングステンの窒化物薄膜を形成する場合を説明したが、原料ガスには六フッ化タングステンガスの他、 $W(CO)_6$  ガスを用いることができる。

#### 【0053】

また、タングステン以外の高融点金属を用い、それらの窒化物薄膜をバリア膜として形成する場合も本発明に含まれる。チタン(Ti)を高融点金属に用いる場合は、 $TiF_4$  や  $TiCl_4$  等のチタンハライドガスを原料ガスにすることができる。タンタル(Ta)を高融点金属に用いる場合は、 $TaCl_5$  等のタンタルハライドガス等を原料ガスにすることができる。

#### 【0054】

窒素原子を有する含窒素還元ガスには、 $NH_3$  ガスの他、 $N_2H_4$  ガス、 $NF_3$  ガス、 $N_2O$  ガス等を用いることができる。

#### 【0055】

窒素原子を有さない補助還元ガスとしては、 $SiH_4$  ガスの他、 $H_2$  ガス、Si

$\text{H}_2$ ガス、 $\text{PH}_3$ ガス、 $\text{B}_2\text{H}_6$ ガス等を用いることができる。

【0056】

【発明の効果】

CVD法により、 $500^\circ\text{C}$ 以下、特に $350^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲で低比抵抗のバリア膜(高融点金属の窒化物薄膜)を形成できる。従って、層間絶縁膜にダメージを与えることがない。

また、熱CVD法で窒化物薄膜を形成するので、ステップカバレッジが良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(e)：本発明方法を説明するための工程図

【図2】本発明方法を実施できるCVD装置の一例

【図3】本発明方法により形成したタングステン窒化物薄膜の比抵抗と、原料ガス、含窒素還元ガス、及び補助還元ガスの流量との関係を示すグラフ

【図4】本発明方法により形成したタングステン窒化物の深さ方向の組成を示すグラフ

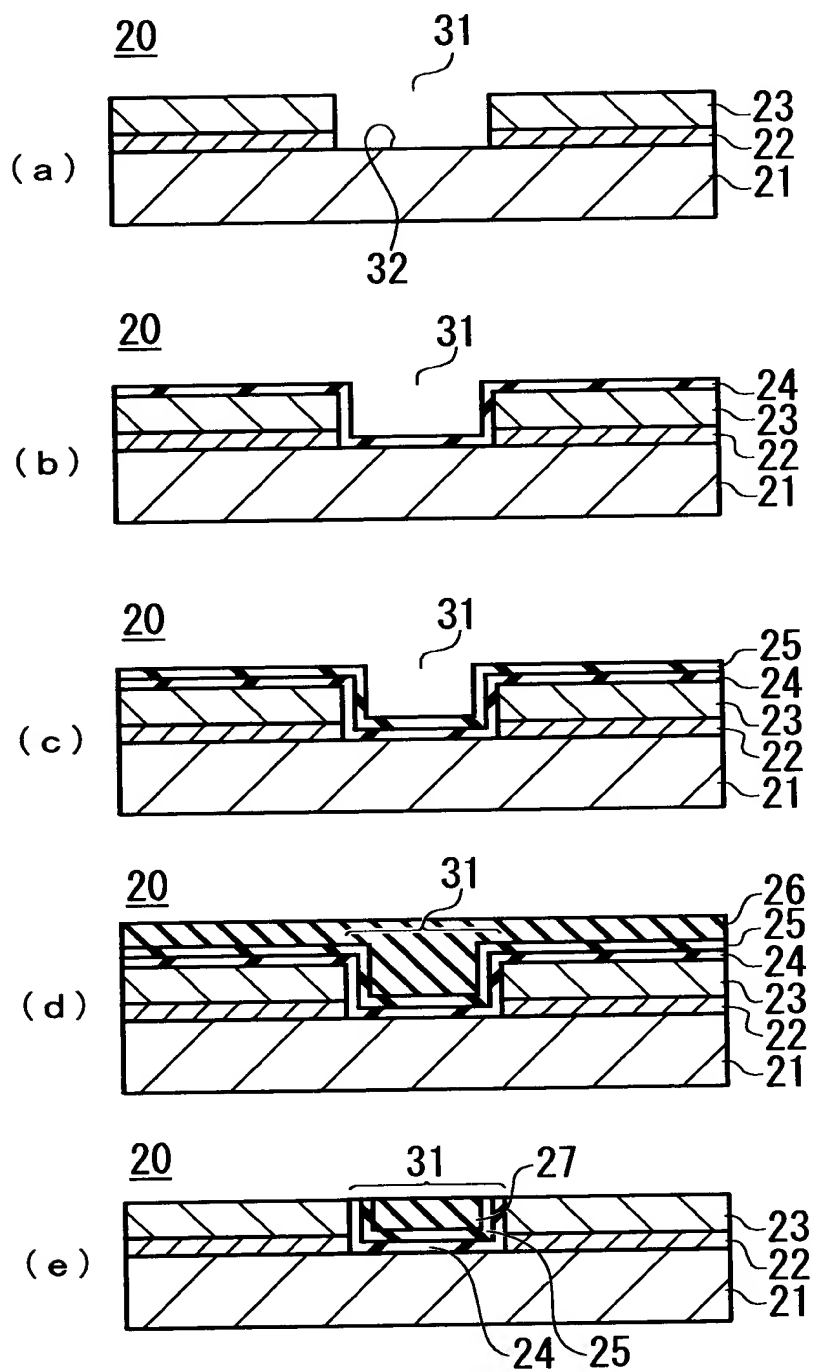
【図5】従来技術のタングステン窒化物の深さ方向の組成を示すグラフ

【符号の説明】

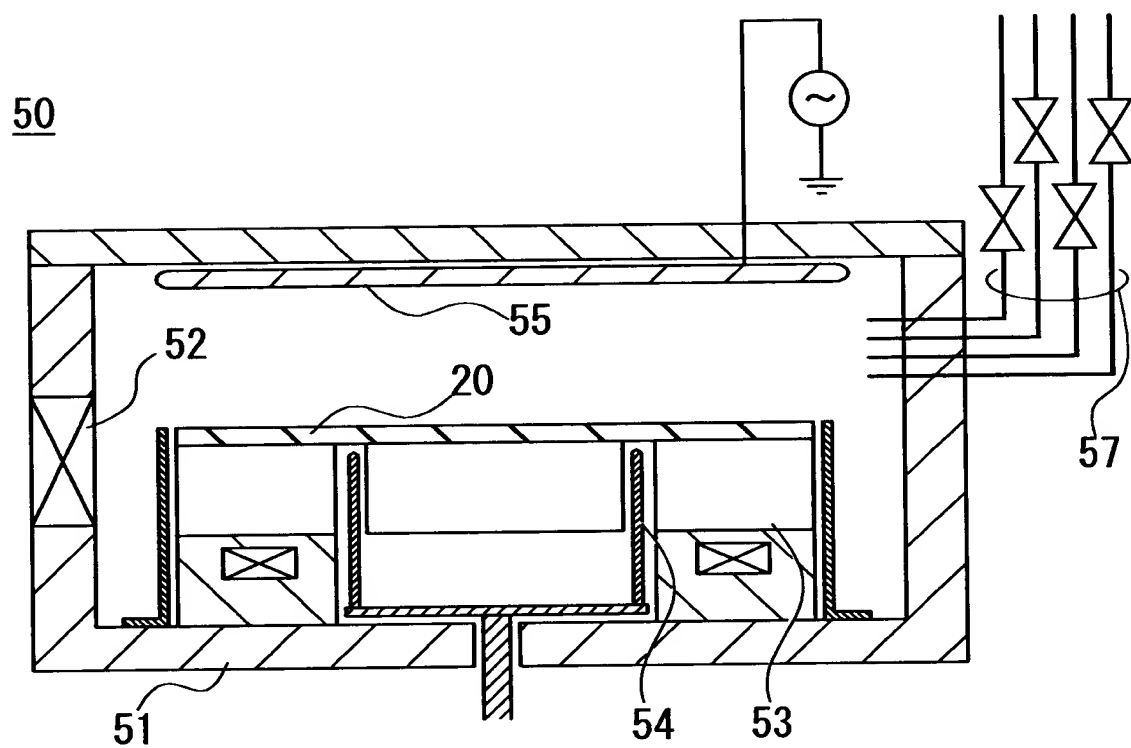
20 ……基板      24 ……窒化物薄膜(バリア膜)      25 ……金属薄膜

【書類名】 図面

【図 1】

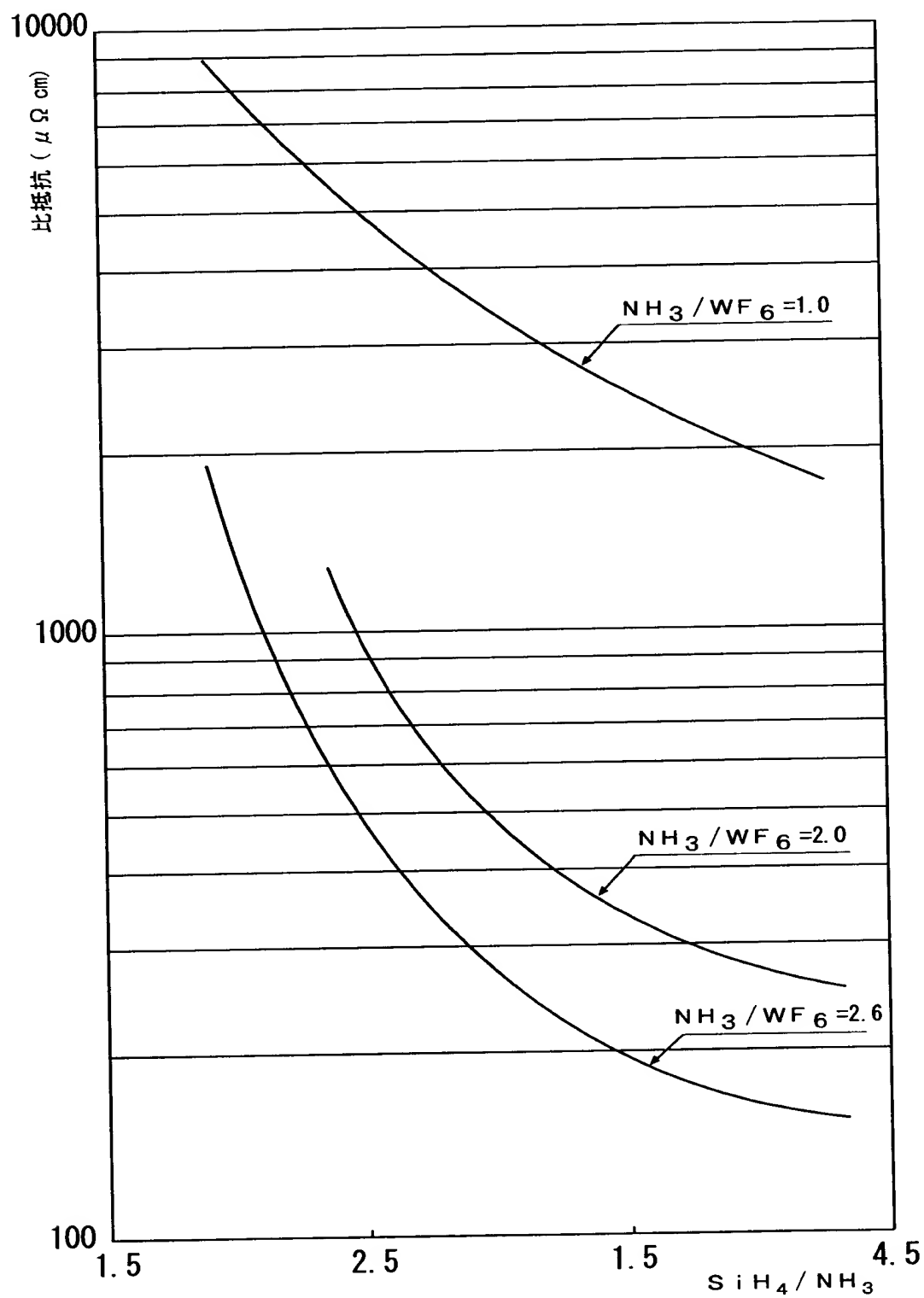


【図 2】

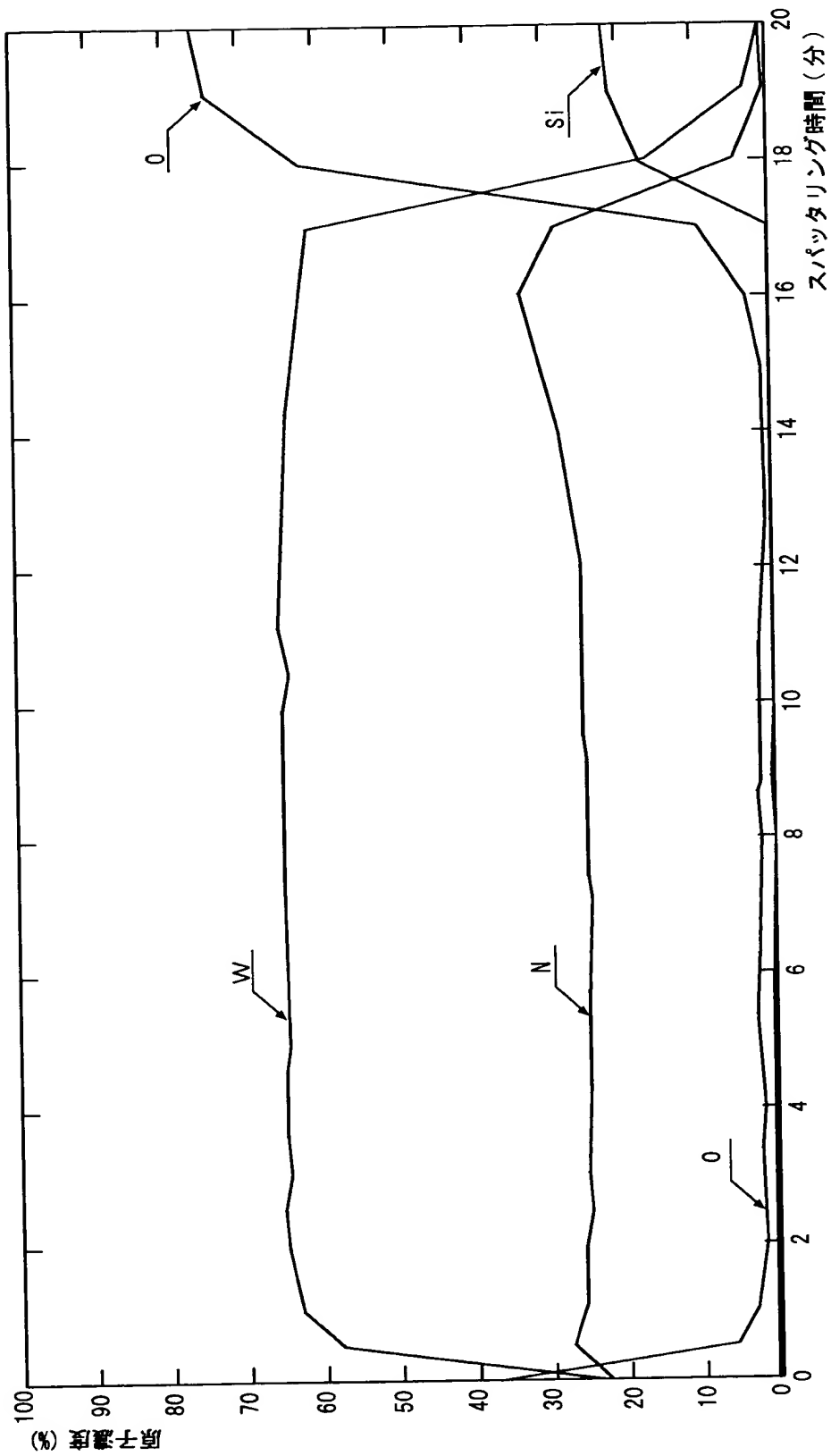




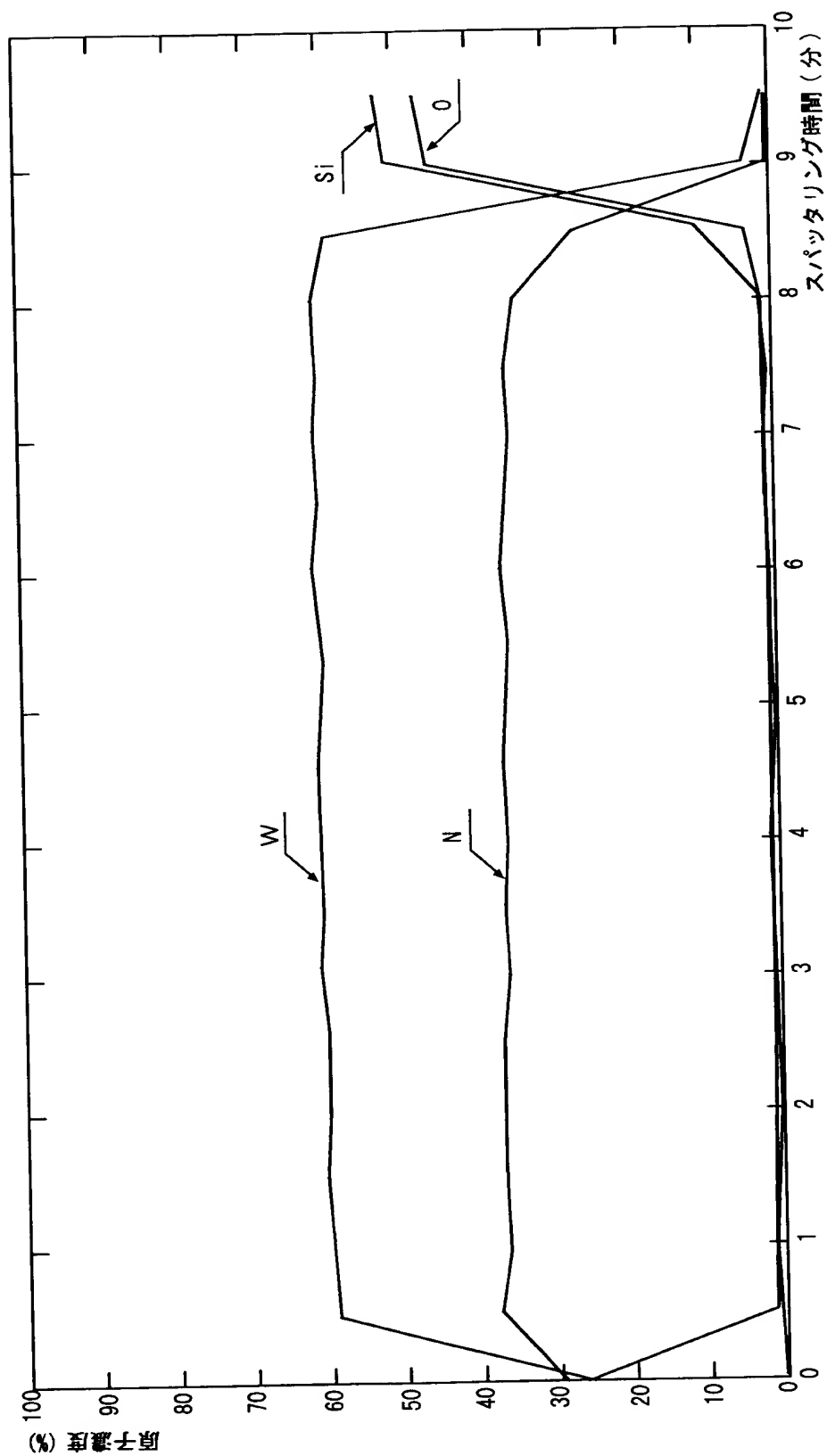
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要 約】

【課題】 低抵抗の窒化物薄膜を低い成膜温度で形成する。

【解決手段】 真空雰囲気中に高融点金属を有する原料ガスと窒素原子を有する含窒素還元ガスを導入し、高融点金属の窒化物薄膜 2 4 を形成する際、窒素を有しない補助還元ガスを導入する。補助還元ガスによって析出した高融点金属が、析出した窒化物の高融点金属の不足分を補償し、化学量論組成比に近く、低比抵抗の窒化物薄膜 2 4 を成長させることができる。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第038041号
受付番号	59900134858
書類名	特許願
担当官	畑 規子 2183
作成日	平成11年 5月21日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000231464
【住所又は居所】	神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
【氏名又は名称】	日本真空技術株式会社

#### 【代理人】

【識別番号】	100102875
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番18号 虎ノ門興業ビル3階 石島・阿部特許事務所
【氏名又は名称】	石島 茂男

#### 【代理人】

【識別番号】	100106666
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番18号 虎ノ門興業ビル3階 石島・阿部特許事務所
【氏名又は名称】	阿部 英樹

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
氏 名 日本真空技術株式会社